

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 0 2 1 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 0 2 1 1]

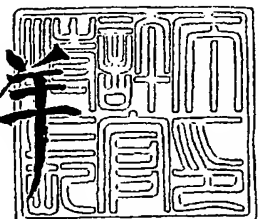
出 願 人 アドテック株式会社
Applicant(s):

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2004-2
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01N 33/20
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内神田 2 - 1 4 - 1 2 サカビル I I アドテック株式会社内
 【氏名】 齋藤 正
【特許出願人】
 【識別番号】 501210065
 【氏名又は名称】 アドテック株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100113930
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鮫島 正洋
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 116264
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、

前記キャリアと前記サンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じて前記キャリアと前記サンプルとを発色させる作用を有する発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、

前記発色試薬を加えた前記キャリアに関する第一の発色度と、前記発色試薬を加えた前記サンプルに関する第二の発色度を定量的に測定するステップと、

前記第二の発色度と前記第一の発色度との差 Δ から、前記サンプルに含まれる前記分析対象元素濃度を測定するステップとを具備する、元素濃度分析方法であって、

前記キャリア中に、前記発色試薬による発色を抑制する作用を有する発色抑制物質を添加することを特徴とする、元素濃度分析方法。

【請求項2】

管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、

密封容器に封入され、前記キャリアと前記サンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じて前記キャリアと前記サンプルとを発色させる作用を有する発色試薬を前記管中に供給可能な態様で接続するステップと、

前記発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、

前記発色試薬を加えた前記キャリアに関する第一の発色度と、前記発色試薬を加えた前記サンプルの第二の発色度を定量的に測定するステップと、

前記第二の発色度と前記第一の発色度との差 Δ から、前記サンプルに含まれる前記分析対象元素濃度を測定するステップとを具備する、元素濃度分析方法であって、

前記密封容器は、酸素透過度が $3.5\text{fmol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 以下である素材で構成されていること、を特徴とする元素濃度分析方法。

【請求項3】

管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、

密封容器に封入され、前記キャリアと前記サンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じて前記キャリアと前記サンプルとを発色させる作用を有する発色試薬を前記管中に供給可能な態様で接続するステップと、

前記発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、

前記発色試薬を加えた前記キャリアに関する第一の発色度と、前記発色試薬を加えた前記サンプルの第二の発色度を定量的に測定するステップと、

前記第二の発色度と前記第一の発色度との差 Δ から、前記サンプルに含まれる前記分析対象元素濃度を測定するステップとを具備する、元素濃度分析方法であって、

前記密封容器に封入された状態の前記発色試薬中に含まれる酸素含有量が 5ppm 以下であることを特徴とする元素濃度分析方法。

【請求項4】

管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、

前記キャリアと前記サンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じて前記キャリアと前記サンプルとを発色させる作用を有する発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、

前記発色試薬を加えた前記キャリアに関する第一の発色度と、前記発色試薬を加えた前記サンプルに関する第二の発色度を定量的に測定するステップと、

前記第二の発色度と前記第一の発色度との差 Δ から、前記サンプルに含まれる前記分析対象元素濃度を測定するステップとを具備する、元素濃度分析方法であって、

前記測定するステップにおいて前記サンプルを発色させる際に、そのPHを $3.0\sim 9.0$ の範囲に維持することを特徴とする元素濃度分析方法。

【請求項5】

前記測定ステップの前に、前記管中に流されるサンプルを中和するステップを含む、請求項1ないし4の元素濃度分析方法。

【請求項 6】

前記測定ステップの前に、前記管中に流されるサンプルに緩衝剤を添加するステップを含む、請求項 1 ないし 4 の元素濃度分析方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】元素濃度分析方法

【技術分野】

【0001】

本願発明は、フローインジェクション分析法（FIA）により対象となる元素をpptオーダーで分析する手法にかかるものである。

【背景技術】

【0002】

近年、試料採取現場における迅速な分析（オンサイト分析）の重要性が認識されてきた。例えば、環境分野においては、地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨、大気汚染、海洋汚染が顕在化するなど、地球規模での様々な問題が深刻となっている。これらの問題を解決するためには、環境問題を引き起こす原因物質の存在形態、存在状態、存在量などの正確な実態把握が必要であり、そのために、信頼できる微量元素のオンサイト分析手法の開発は不可欠となっている。

【0003】

また、半導体の製造工程においては、Siウエハの洗浄その他の洗浄工程、露光・現像工程、エッチング工程において、様々な薬液が用いられる。これらの薬液に金属不純物が混入している場合、製品性能・歩留まりに深刻な悪影響を及ぼすことがある。一般に半導体の製造工程においては、きわめて高純度の薬品類が使用されており、この薬品類に対する品質管理のために、微量元素のオンサイト分析手法の解決が不可欠となっている。

【0004】

従来、微量の金属元素をオンサイトで分析する手法は存在しなかった。半導体製造工程においては、各薬液毎にサンプルを採取し、別の場所の分析室等において、濃縮等のバッチ方式でのみ適用できる方法で検出感度を高める処理を行い、ICP-MS（Inductively coupled plasma-mass spectrometer：誘導結合プラズマ質量分析）などの高感度分析方法に委ねていた。このような方法では、試料濃縮などの処理が必要なために、分析結果が出るまでに最短でも一日程度要し、その結果、薬液の不純物濃度が高いと判断された場合は、それにかかる製品をすべて廃棄するなどの無駄を生じ、結果として、歩留まりの低下を引き起こしていた。更に、ICP-MSは、装置が高価なことに加え、約5000度以上の高温に試料やアルゴン、空気を熱するため、その排ガスからの汚染問題から、オンサイト分析が要求される現場に持ち込むことはできない。

【0005】

本願発明においては、フローインジェクション分析法（FIA）を適用して、オンサイトで微量分析を行う。FIAの原理図を図1及び図2に示す。FIAとは、流路にキャリア（試料を運ぶ流体）を流しておき、適時、キャリア中を分析試料に置きかえて、これら検出元素が発色する反応試薬と反応させて、キャリアの吸光度と分析試料の吸光度との差 Δ を検出して元素濃度を分析する方法である。すなわち、FIAにおいては、キャリアと反応試薬を混合して、これを攪拌・分散等によってよく混ぜた後に、元素濃度を検出する検出器によって濃度検出（典型的には吸光度分析による吸光度の測定）を行うのであるが、キャリアをある時点において、試料に置き換えることによって、吸光度の差分を測定することによって試料濃度を測定するものである。

【0006】

かかるFIAの原理図を図1及び図2に示す。図1を参照すると、キャリアと反応試薬が定常的に攪拌混入され、検出器において測定対象元素の検出が行われる。このときに、キャリアに切り替えバルブを設けておき、適時、分析対象サンプルをキャリアと置換する。

【0007】

このような状態で検出される吸光度を図2に示す。キャリアに対する吸光度測定時は空試験値として表されている。これに対し、分析対象サンプル（試料）は、空試験値から Δ で表される分、吸光度特性に差分が観察される。この差分 Δ がすなわち、キャリア中に含

まれる分析対象元素濃度（0であると推定される）と、サンプル中に含まれる分析対象元素濃度の差分による吸光度の差である。通常、 Δ は小さいので、これを100～1000倍に拡大することによって、分析精度を向上させる手法が採用される。なお、吸光度の代わりに蛍光測定でもよく、この場合は発色試薬ではなく蛍光を発する試薬を用いる。

【0008】

FIAにおいては、キャリアと試料による吸光度の差分を電気的手法により増幅し、これによって、分析感度を高める方法がとられることもある。このためには、ノイズが小さく、安定したバックグラウンドが得られる反応系、装置等をクリアしなければならない。

【0009】

FIAは、本申請のような溶液バッグを用いることにより、完全閉鎖系測定システムとすることが可能で、測定環境からの汚染を遮断することができ、しかも測定後、瞬時に測定結果が得られ、更には手軽に持ち運びでき、装置調整も簡単なことから、オンサイト分析が可能であるという点で、半導体の製造工程中に設置し、その結果を半導体製造工程に直ちに反映できるという利点を有している反面、これまでのFIA測定装置、測定法では、その分析感度はppbオーダーまでであり、サブppbオーダーないしpptオーダーの不純物制御が要求される半導体製造工程などに適用するには感度的な難点があった。

【0010】

FIA、その他の分析方法に関し、以降に開示される本願発明と類似の手法によって、分析精度を高める点についてはすでにいくつかの文献に開示されている。

【0011】

従前、検出下限を改善する手法、いわゆる高感度化の手法としては、試料液中の検出対象元素を濃縮して、その濃縮比率を勘案しつつ、試料の元素濃度を導出する方法が一般に知られていた。濃縮方法としては、白金や合成石英などの不純物汚染の少ない容器において蒸発・蒸留を行う方法や、その元素成分をイオン交換樹脂などの吸着剤、捕集剤等に吸着させて濃縮する方法が一般的であるが、この方法はバッチ処理によらなければならないのでオンサイト分析には容易には適用できず、オンサイト分析に適用できたとしてもイオン交換樹脂、濃縮剤、捕集剤、更には（や）溶離剤等からの汚染を排除できないのでpptオーダーの分析には適用できない。

【0012】

特許文献1（特開昭61-108964号公報）には、水溶液中の微量カルシウムの定量方法が開示されており、具体的には、試料液に検出対象元素であるカルシウムをマスキングするマスキング剤を適用する技術が開示されている。その際のマスク剤としては、キレート滴定に滴定試薬として用いられる通常のキレート試薬、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エチレングリコールビス（2-アミノエチル）エーテルジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸その他の塩などが開示されている。そして、この発明によれば、試料液に対してマスキング剤を添加したブランク剤と試料液との比較となるので、これら溶液双方のバックグラウンドが共通になり、試料液の液性による誤差を相殺することができると記載されている。

【0013】

しかし、この発明はFIAに対するかかる手法の適用について何ら開示はないから、pptオーダーの超高純度分析を目的とするものではない。また、後述するように、本願発明では試料ではなく、キャリア液に発色抑制剤（マスキング剤に相当）を加えているので、溶液双方のバックグラウンドを共通にするという原理を用いない。

【0014】

また、特許文献2（特開平3-235019号）には、FIAに近似したフロー分析手法において、分析感度を高めるために、キャリア液中に含まれる不純物濃度を下げるべく、試料溶液のキャリア液の精製カラムに陰イオン交換樹脂、試薬溶液のキャリア液の精製カラムにはキレート樹脂を用いた例が開示されている。この例では、濃縮カラムを併用している。

【0015】

このような方法においては、カラム充填剤や濃縮後に使用する溶離剤から不純物の溶出

が起こり、pptオーダーの分析ではときとしてかかる不純物の溶出濃度は測定サンプル中の不純物濃度を上回ることがあるので、この方法を超高純度分析に適用することはできない。

【0016】

本願発明が適用される前提となる方法、装置（前提技術）は、本出願人によってすでに特許出願されているが（特願2002-32770号）、本願発明を説明するにあたって、これについても再度説明する。

【0017】

図3は、当該前提技術の工程を説明するフローチャート図である。

【0018】

図3に示すように、前提技術は、半導体工程等、分析対象となる薬品から、連続的に、又は、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取工程（ステップS1）と、前記サンプル採取工程で採取されたサンプルを中和してpHを調整する中和工程（ステップS2）と、前記中和工程後のサンプルに、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する発色試薬注入工程（ステップS3）と、前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程（ステップS4）と、からなる。

【0019】

以下に、各工程について説明する。

【0020】

（1）サンプル採取工程

サンプル採取工程S1は、被検出溶液たる薬品中から一定時間毎にサンプルを採取する工程である。

【0021】

被検出溶液たる薬品としては、例えば、超純水、強酸、弱酸及び強アルカリ、弱アルカリ薬品のいずれであっても、金属の検出が可能である。具体的には、強酸薬品としては、塩酸、硫酸、硝酸、又はこれらを混合したものなど、弱酸薬品としては、酢酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。また、強アルカリ薬品としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、又はこれらを混合したものなど、弱アルカリ薬品としては、アンモニア水などを挙げることができる。

【0022】

このサンプル採取工程S1については、好ましくは一定時間毎に一定量のサンプルを採取する。サンプル採取の具体的方法は特に限定されることはない。

【0023】

（2）中和工程

中和工程S2とは、採取したサンプルに中和剤を注入することにより中和させる工程である。

【0024】

この中和工程S2において用いられる中和剤は、被検出溶液たる薬品の種類及びpHにより適宜選択して使用すればよい。例えば、被検出溶液が塩酸の場合には、アンモニア水や水酸化ナトリウムを好適に用いることができ、また被検出溶液が水酸化カリウムの場合には、塩酸や酢酸などを好適に用いることができる。

【0025】

（3）発色試薬注入工程

発色試薬注入工程S3とは、中和されたサンプル中に、検出対象である金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する工程である。

【0026】

前提方法においては、検出しようとする金属に合わせて様々な発色試薬を用いることができる。例えば、薬品中の鉄を検出する場合には、発色試薬としてはN，N-ジメチルー

p-フェニレンジアミンや還元体のマラカイトグリーン、メチレンブルーなどを好適に用いることができ、また、銅、マンガン、コバルトなどもこれらの試薬を用いて、温度、pH、濃度などの条件を変えることにより検出することができる。

【0027】

本願発明に好適な発色剤としては、例えば、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N-(p-メトキシフェニル)-p-フェニレンジアミン、N-(p-メトキシフェニル-N,N-ジメチル)-p-フェニレンジアミン、ヒドロキシベンズアルデヒド4オセミカルパゾン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、2-ニトロソ-5(Nプロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノール、2-(5-ブロム-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)アニリン、2-(5-ブロム-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノール、2-(5-ニトロ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノールなどがある。

【0028】

また、発色試薬注入工程S3において前記発色試薬に加えて酸化剤を注入することもできる。使用される発色試薬は酸化反応により発色を呈する試薬であるため、当該酸化反応を促進することにより感度を上げることができる。例えば、鉄イオンは、酸化剤である過酸化水素の酸化反応を促進する触媒として働くことができる。しかも、酸化剤である過酸化水素は、発色試薬と鉄(III)の酸化還元反応の化学量論量よりもかなり多量に加えられており、鉄(III)が消費され、鉄(II)が生成されると、過酸化水素のより鉄(III)が再生される(鉄の触媒作用)。このような触媒作用を利用することにより、少量の測定対象物質(例えば鉄)が存在すれば、十分な酸化剤が存在し、時間を制限しなければ、無限に酸化反応は進行する。すなわち、酸化による生成物の発色を検出に利用する場合には、感度の大幅な向上が期待できる。しかし、生成物量が測定対象物質と明瞭な相関関係(直線関係が好ましい)にあることが保障される測定装置、測定手法でなければならない。このためには、詳細な実験的裏付けが必須である。

【0029】

注入する酸化剤については、特に限定しないが、例えば、発色試薬として、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミンを用いた場合には、酸化剤としては過酸化水素が好適である。

【0030】

(4) 吸光度測定工程

吸光度測定工程とは、前記発色試薬注入工程S3後のサンプルの吸光度を測定する工程であり、当該測定結果により被検出溶液たる薬品中に存在する金属を定量することができる。

【0031】

吸光度測定の具体的な方法は特に限定されることなく、従来公知の検出装置などを用いることができる。また測定波長についても前記発色試薬により適宜設定すればよい。例えば、発色試薬としてN,N-ジメチル-p-フェニレンジアミンを用いた場合には、測定波長は510nm~530nm付近である。

【0032】

【特許文献1】特開昭61-108964号公報

【特許文献2】特開平3-235019号公報

【特許文献3】特願2002-32770号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0033】

本願発明の課題は、オンサイトの金属元素分析手法であって、1~1000pptオーダーの検出感度を有する分析手法を提供することである。

【0034】

本願発明の課題は、サンプルの濃縮やその他汚染の原因となる分析工程の適用を排除し

つつ、1~1000pptオーダーの検出感度を有する分析手法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0035】

本願発明の課題を解決するために、本願発明においては以下の基本アプローチを採用した。

【0036】

超高純度分析においては、検出対象となる元素が費消されて発色が生じる型の反応ではなく、検出対象となる元素が発色反応の触媒となり、それ自体は費消されることなく発色が生じる型（接触型）の反応を前提とすることが好ましい。かかる前提下においては、一定温度、一定時間、その他PHなどの一定条件下において、比較材（本明細書においてはキャリア）とサンプル材との反応を制御し、前者と後者とのS/N比を最適化した測定条件にて発色程度の測定を行うことにより感度のよい分析が可能となる。そして、一定条件下を実現するためには、分析に使用する容器の汚染度が一回ごとに異なるバッチ式の分析方法を採用するよりも、連続式の分析方法を採用する方が、様々な条件を分析毎に統一することができるので好ましい。本願発明においては、オンサイト型分析方法であるFIAに接触型の反応試薬を適用することが好ましい。

【0037】

超微量分析を実現するためには、測定環境からの汚染を防止することが重要である。検出対象元素が鉄のような一般的な元素の場合、大気中に浮遊していたり、用いる実験器具、容器、配管から混入する場合も考えられる。そのため、本願発明にかかる測定システムは、外環境からなるべく閉鎖されたシステムであることが望ましい。

【0038】

さらに、S/N比を向上させるために、本願発明においては、比較材（キャリア）中に含まれる検出対象元素（不純物）の発色を低減させることが好ましい。

【0039】

これらの発想の一部又は全部を組み合わせることで分析感度を高めた結果、pptオーダーの超高純度元素分析が可能となる。

【0040】

より具体的には、本願発明は、以下を構成要件とするものである。

【0041】

本願発明は、管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、キャリアとサンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じてこれらが発色させる作用を有する発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、発色試薬を加えたキャリアに関する発色度と、発色試薬を加えたサンプルに関する発色度を定量的に測定し、その差 Δ からサンプルに含まれる分析対象元素濃度を測定するステップとを具備することを前提とし、キャリア中に発色試薬による発色を抑制する作用を有する発色抑制物質を添加することを特徴とする元素濃度分析方法にかかわる。

【0042】

管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、密封容器に封入され、前記キャリアと前記サンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じて前記キャリアと前記サンプルとを発色させる作用を有する発色試薬を前記管中に供給可能な態様で接続するステップと、発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、発色試薬を加えた前記キャリアに関する発色度と、発色試薬を加えたサンプルの発色度を定量的に測定し、その差 Δ からサンプルに含まれる前記分析対象元素濃度を測定するステップとを具備することを前提とし、前記密封容器は、酸素透過度が $3.5\text{fmol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 以下である素材で構成されていることを特徴とする元素濃度分析方法に関わる。

【0043】

さらに、本願発明によれば、密封容器に封入された状態の前記発色試薬中に含まれる酸素含有量が 5ppm 以下であることが好ましい。

【0044】

また、本願発明は、管中にキャリアとサンプルとを交互に流すステップと、キャリアとサンプルに含まれる分析対象元素の濃度に応じてこれらを発色させる作用を有する発色試薬を単位体積あたりそれぞれほぼ等量ずつ添加するステップと、発色試薬を加えたキャリアに関する発色度と、発色試薬を加えたサンプルに関する発色度を定量的に測定し、その差 Δ からサンプルに含まれる分析対象元素濃度を測定するステップとを具備することを前提とした元素濃度分析方法であって、測定するステップにおいてサンプルを発色させる際には、そのPHを3.0~9.0の範囲に維持することが好ましいものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

半導体製造工程を例にとると、使用される薬液は強酸・強アルカリであり、取扱がきわめて難しいという問題がある。また、例えば、濃硫酸の場合は、濃度が極めて高いので中和が必要であるが、中和すると不純物元素の濃度も低下するので、一層の検出感度が必要となる。

【0046】

また、半導体製造工程の配管の多くは鉄系素材に四フッ化樹脂などの耐薬品性樹脂をライニングしたものなどからなり、このライニング樹脂の破れなどの欠陥は鉄などの金属汚染の原因となっている。従って、濃硫酸を対象として、検出対象元素を鉄(Fe)とした例を以下に説明する。しかし、本願発明において、試薬等鉄固有の条件要素ではない部分は、他の金属元素を微量分析する場合にも適用可能であり、本明細書において鉄を最良の実施形態として説明するからといって、他の元素に対する適用が否定されたり、本願発明の権利範囲が限定されると解釈されてはならない。

【0047】

本願発明にかかる検出装置について図4を用いて説明する。

【0048】

この検出装置は、フローインジェクション分析装置の一種であり、半導体製造工程において使用される薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取手段2と、前記サンプル採取手段2により採取されたサンプルと、当該サンプルを中和してpHを調整するための中和試薬とを混合して、当該サンプルを中和する中和手段3と、前記中和手段により中和されたサンプルと、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬と酸化剤を所定の割合で混合して、発色反応を起こさせる反応手段4と、前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光光度測定手段5とを少なくとも含む。

【0049】

図4に示すように、サンプル採取手段2は、半導体製造工程において使用される薬品が流通する薬品流通管100に設けられており、当該薬品流通管100から一定時間毎に一定量のサンプルSを採取する。

【0050】

そしてサンプル採取手段2により採取されたサンプルは、サンプル流通管5に流入される。サンプル流通管5は中和手段3として機能する中和管7に接続されている。

【0051】

中和試薬Nは、例えば樹脂製の試薬バック8aに封入されており、当該試薬バック8aが接続されている中和試薬流通管9により前記中和管7に注入される。このように中和試薬Nをはじめ、本発明の装置において使用される試薬を試薬バックに封入して使用することにより、装置外部から不純物が混入することを防止することができ、より感度の高い分析を行うことができる。

【0052】

中和手段3にかかる中和管7に流入されたサンプルと中和試薬Nは、中和管7を流通する間に中和される。この際、中和管7に流入されるサンプルの流量、および中和試薬Nの流量を適宜調節することにより簡便に再現性よく中和をすることができる。

【0053】

中和管 7 は、自動切り替えバルブ B に接続されている。当該自動切り替えバルブ B には、一定量のサンプルを保持することができるサンプル計量管 10 を設けてある。

【0054】

切り替えバルブ B には、キャリアー流通管 11 が接続されている。当該キャリアー流通管 11 の端部にはキャリア C を封入するための試薬バック 8 b が接続されている。

【0055】

キャリア C をキャリアー流通管 11 に流入せしめながら、適当なタイミングで自動切り替えバルブ B を切り替えることにより、キャリア C はサンプル保持管 10 内に流入する。その結果サンプル保持管 10 内に保持されたサンプルはキャリア C によって押し出されて、反応手段 4 にかかる反応管 12 へ流入する。

【0056】

反応手段 4 の上流側には、当該反応管に金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬 R を封入した試薬バック 8 c に接続された発色試薬流通管 13、酸化剤 O を封入した試薬バック 8 d に接続された酸化剤流通管 14、および緩衝溶液 B を封入した試薬バック 8 e に接続された緩衝溶液流通管 15 が接続されている。

【0057】

反応管 4 は、サンプル S またはキャリア C に、発色試薬 R、酸化剤 O、および必要に応じて用いられる緩衝溶液 B をそれぞれ混合し、酸化反応を促進する。フローインジェクション分析装置においては、当該反応管 12 の長さを調節することにより反応時間をコントロールすることが出来る。また、当該反応管 12 (特に下流側) を温度調節器 16 内に設けることにより、反応温度を調節することも可能である。

【0058】

上述したように各試薬はそれぞれ試薬バック 8 a ~ 8 e に封入されていることが好ましい。

【0059】

さらに、それぞれの流通管には、試薬の流量を調節する機構が設けられている (図示せず)。従って、それぞれの流通管を流れる溶液の pH や濃度等により、それぞれの流通管の流量を調節することによって、発色試薬が最も発色し易い条件を容易に作り出すことができる。

【0060】

反応管 12 は吸光光度測定手段である吸光光度計 17 に接続されている。吸光光度計 17 は、サンプル S またはキャリア C の吸光度を測定する。吸光度が測定されたサンプルは排出管 18 より排出される。

【0061】

上記説明においては、中和剤、酸化剤、緩衝剤の順序でサンプルに対して適用しているが、この順序については発色を実現するものであれば特にこだわるものではない。

【0062】

また、本願発明においては、発色試薬との関係により、吸光度ではなく蛍光光度を測定することにより金属を検出することも可能である。ここでは何らかの方法で元素濃度と相関するキャリア、サンプル溶液の発色の度合いを発色度といい、吸光度、蛍光光度その他を含み、これに限定しない。

【0063】

このような検出装置において、その検出感度は、検出バックグラウンド値とサンプルピーク値との差分である Δ を大きくすることによって向上する。FIA による検出感度を上げるための工夫としては大きく分けると以下の二つのアプローチがあり得る。

【0064】

第一は、検出バックグラウンドを低下させることにより、ノイズを小さく安定させ、微少な Δ を大きくし、またはこれを拡大して正確に測定する方法である。第二は、検出対象元素の発色効率を向上させることによって、サンプルピークを実質的に大きくし、S/N 比を向上することによって Δ を大きくする方法である。

【0065】

本願発明においては、それぞれのアプローチに関して、以下の手法を採用した。

【0066】

検出バックグラウンドは、主として(1)流路において、分析サンプル以外から検出対象元素が混入すること、(2)検出対象元素以外の元素に発色剤が反応して発色が生じること、によって上昇する。本願発明においては、この二つの要因を低下させることによって、検出バックグラウンドの低下を図る。

【0067】

まず、(1)については、分析サンプル以外からの検出対象元素の混入量を低減するとともに、バックグラウンドを構成するキャリア液中に分析対象元素の発色を抑制する物質（発色抑制物質）を混入することによって解決した。

【0068】

本願発明によれば、試薬バッグ8bに封入されたキャリアCの中にかかる発色抑制物質を混入する。発色抑制物質としては、通常のキレート試薬、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エチレングリコールビス（2-アミノエチル）エーテルジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸その他の塩、ピロリン酸の無機錯化剤などが考えられる。

【0069】

発色抑制物質の濃度は 10^{-13}M (mol/l) \sim 10^{-3}M (mol/l)が好ましい。 10^{-13}M (mol/l)未満であると発色抑制の効果が低下し、 10^{-3}M (mol/l)以上入れてもそれ以上の効果がないからである。

【0070】

発色抑制物質をキャリア中に入れることにより、キャリアにかかる検出バックグラウンドが低下し、ノイズが小さくなり、バックグラウンドが安定するので微小な Δ も拡大して正確に測定できる。よって、相対的にサンプルの検出レベルとの差異 Δ が大きくなるので、検出感度が向上する。

【0071】

また、上記(2)の点について、本願発明によれば、酸素透過性が小さいバッグに封入されて用いられることが望ましい。本願発明において望ましいバッグの酸素透過性（酸素透過度）は、 $2.0\text{fmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下である（ $25^\circ\text{C} \times 80\%\text{RH}$ において）。より好ましくは、酸素透過度は $1.0\text{fmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下である。

【0072】

検出対象以外の元素で発色を惹起するのは空気中に含まれる酸素である場合、かかる対策は検出感度を向上させるために好ましい。鉄が検出対象元素である場合は、発色剤は酸素によっても発色するので有効である。発色反応は、発色液の保管・運搬中に、発色液が酸化することによって生じうる。そこで、発色液を分析に供するまではなるべく空気から遮断して保存することを目的として、冒頭に述べたような酸素透過率を有する素材からなるパッケージにこれを封入することが好ましい。

【0073】

この結果、発色剤溶液に含まれる酸素含有量を5ppm以下に維持することが好ましい。

【0074】

なお、本願発明における数値を規定するにあたって、酸素含有量については、例えば、溶存酸素測定法（JIS K 0400-32-30）に記載された水質—溶存酸素の定量—電気化学プローブ法による。また、酸素透過率については、例えば、JIS K 7126に記載のプラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法により測定することができる。

【0075】

次に、検出精度を高めるための第二のアプローチについて述べる。

【0076】

検出精度を高めるためには、サンプル中に含まれる検出対象元素の触媒効果がもつとも

発現反応しやすい条件となり、発色に寄与することが望ましい。検出対象元素がFeであり、発色剤がN, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンの場合、発色反応を呈するためには、好ましくは、PH3.0ないし9.0に一定時間維持することが望ましい。このような維持は、吸光度測定器に接続された恒温層において、または、吸光度測定器の直前において実現されることが好ましい。

【実施例】

【0077】

本願発明に基づいて濃硫酸中における30pptないし100pptの濃度の鉄を測定した場合の検量線を図5に示す。なお、この例においては、キャリアとして硫酸アンモニウム水溶液、発色剤としてはN, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンを用いた。また、キャリア中には、発色を抑える抑制剤としてエチレンジアミン四酢酸を混ぜている。また、発色反応を呈するためにPHを5.5に維持した。この結果、図5に示すように、Blankと表示されたキャリア液における発色と30pptないし100pptの濃度の鉄を含んだサンプルとの間には、発色度に応じた差 Δ （キャリアの発色度とサンプルの発色度との差）が観察された。

【0078】

Δ と鉄濃度との相関を図6に示す。

図6に示すように、この相関は良好な直線関係を示しており、本願発明にかかる方法によってpptオーダーの鉄が測定可能であることを示す。

【0079】

本明細書においては、pptオーダーの微量元素を分析することを前提として記述したが、本願発明はppbオーダーの元素分析にも適用可能である。かかる場合も本願発明の射程範囲内であり、その権利範囲が及ぶことは当然である。

【0080】

本明細書においては、発色反応を前提として説明を行ったが、蛍光反応を前提としても本願発明を適用可能である。この場合、発色試薬ではなく、サンプル及びキャリアに含まれる分析対象元素の濃度に応じて蛍光光度が変化する蛍光物質（蛍光試薬）を用いる。また、キャリア中に加える物質としては、発色抑制物質の代わりに、蛍光反応を抑制する物質を添加すればよい。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】本願発明にかかる測定原理を示す模式図である。

【図2】本願発明にかかる測定原理を示す模式図である

【図3】本願発明にかかる測定ステップを示すフロー図である。

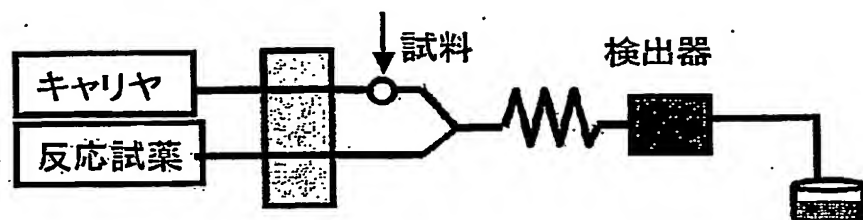
【図4】本願発明に用いられる装置を模式的に示した図である。

【図5】本願発明を用いて濃硫酸中の微量鉄を測定したときのデータ図である。

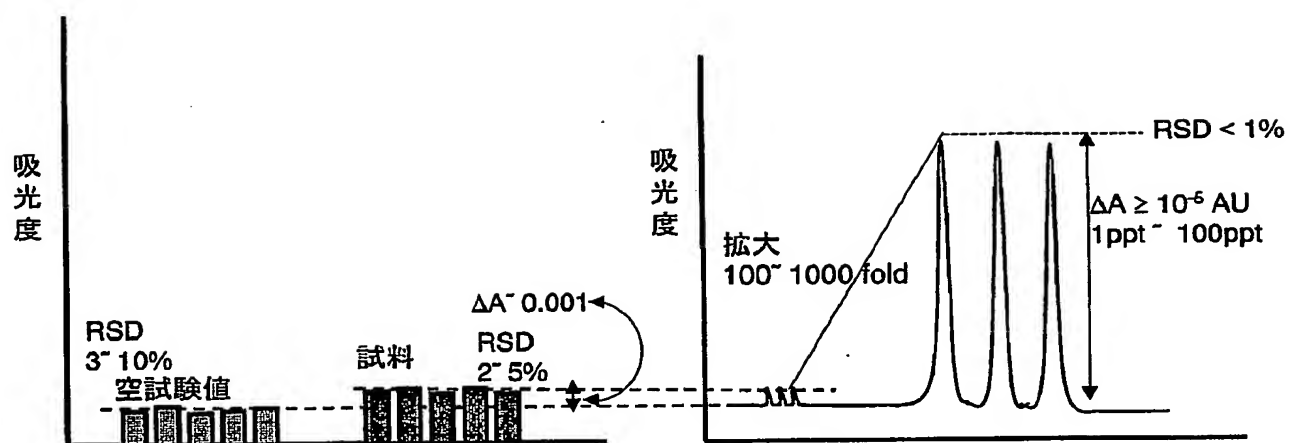
【図6】本願発明を用いて濃硫酸中の微量鉄を測定したときの鉄濃度と発色度との相関を示すデータ図である。

【書類名】 図面

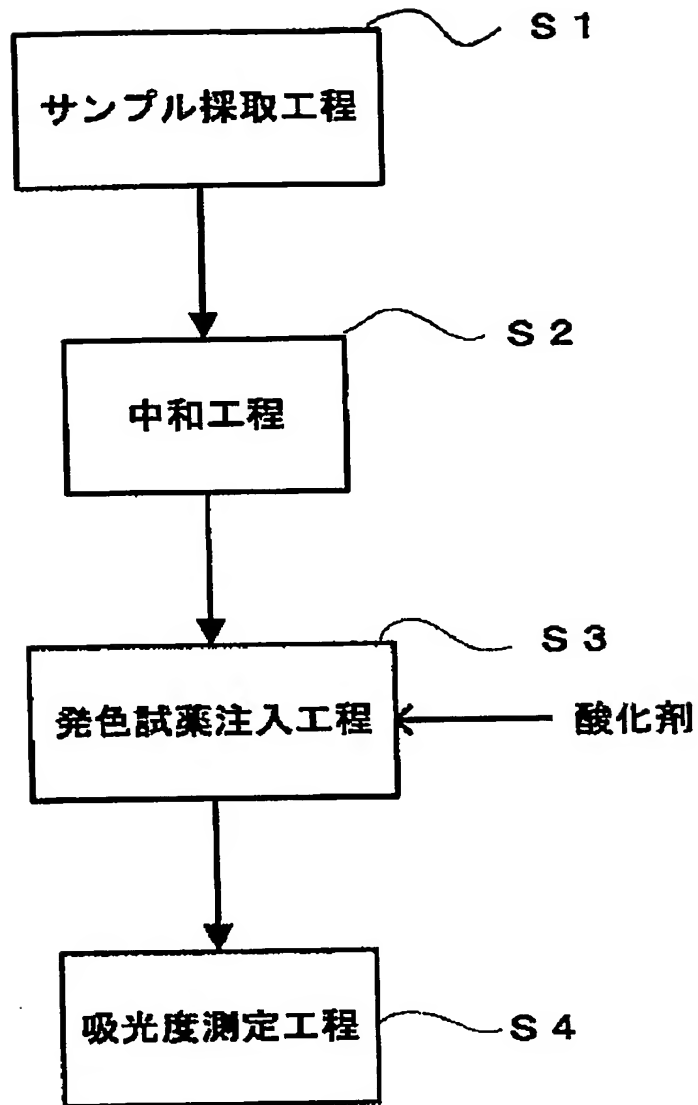
【図 1】



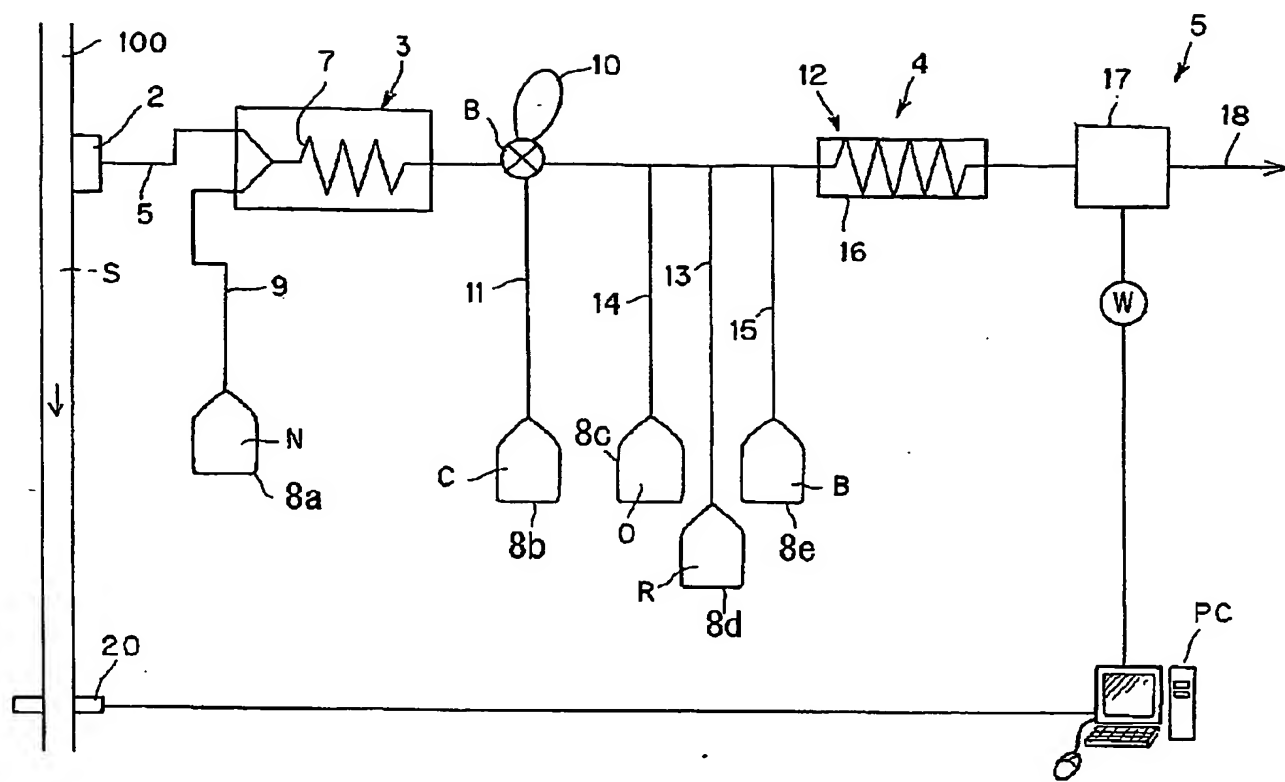
【図 2】



【図 3】

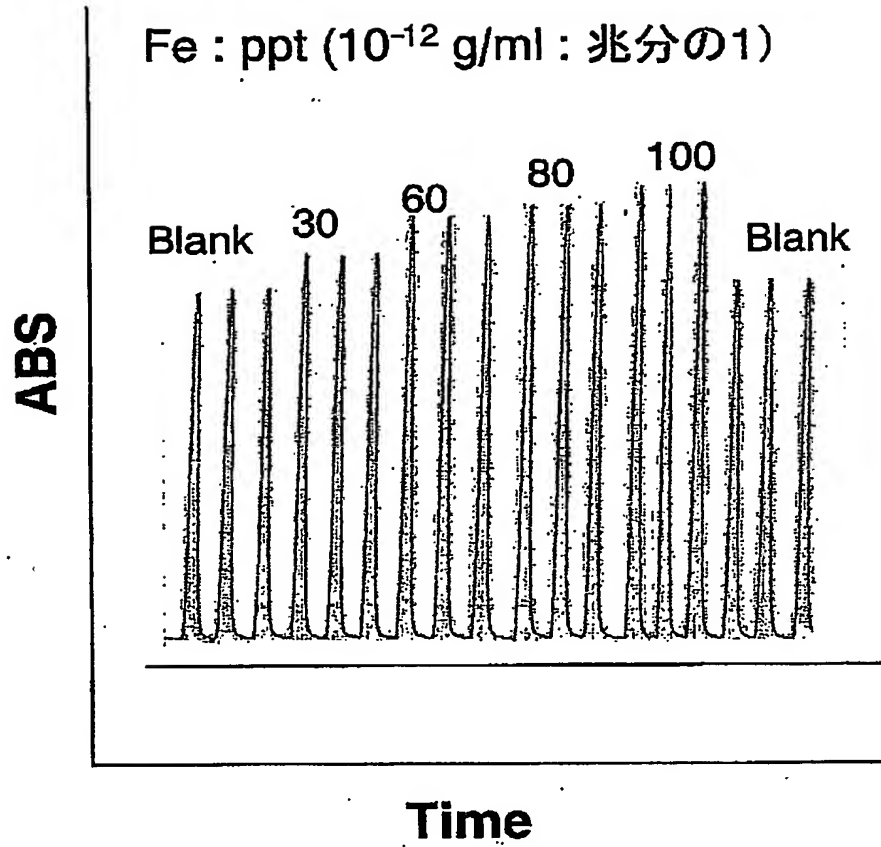


【図 4】

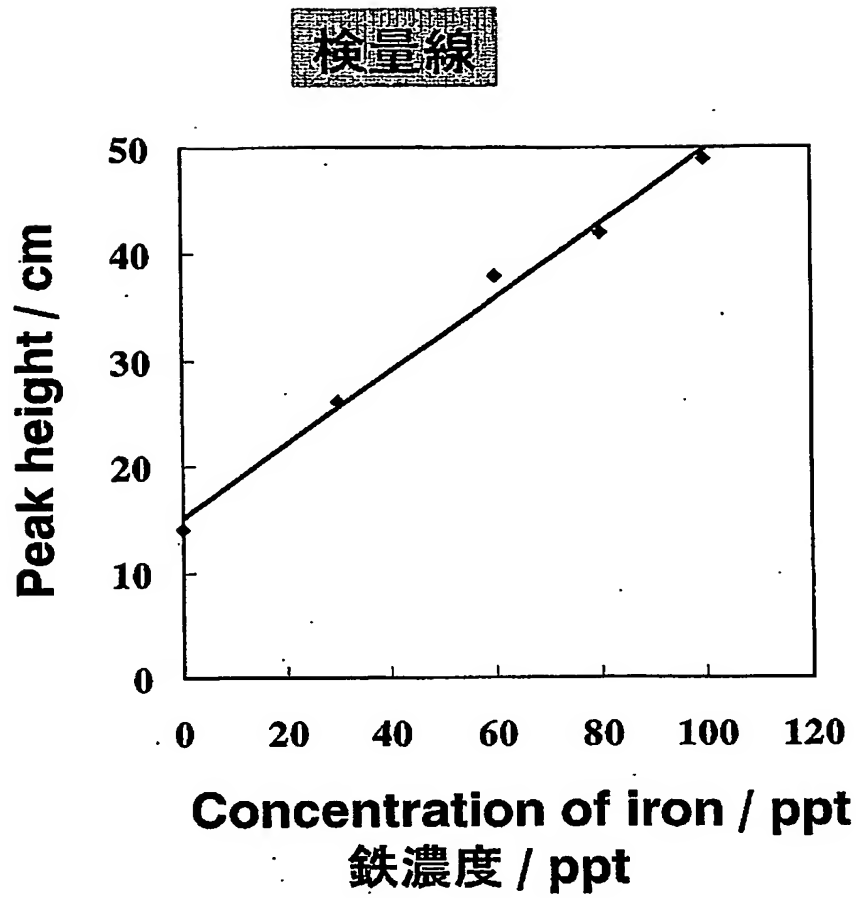


【図 5】

濃硫酸中の極微量鉄の定量



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

オンサイトの金属元素分析手法であって、1～1000pptオーダーの検出感度を有する分析手法を提供すること。

【解決手段】

FIA分析においては、管中にキャリアとサンプルとを交互かつ連続的に流し、キャリアとサンプルに、分析対象元素を発色させる作用を有する発色試薬を添加して、キャリアに関する発色度とサンプルの発色度を定量的に測定し、その差 Δ からサンプルに含まれる分析対象元素濃度を測定するが、キャリア中に、発色試薬による発色を抑制する作用を有する物質を添加すること。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 0 2 1 1
受付番号	5 0 4 0 0 3 0 5 6 4 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月25日

特願 2004-050211

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[501210065]

1. 変更年月日

2001年 5月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内神田2-14-12

氏 名

アドテック株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002936

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-050211
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**